



TITLE:

Structure analyses of cellobiose and cellulose using X-ray diffraction and solid-state NMR spectroscopy on oriented samples(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Song, Guangjie

CITATION:

Song, Guangjie. Structure analyses of cellobiose and cellulose using X-ray diffraction and solid-state NMR spectroscopy on oriented samples. 京都大学, 2015, 博士(農学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19038>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	宋 広 杰
論文題目	Structure analyses of cellobiose and cellulose using X-ray diffraction and solid-state NMR spectroscopy on oriented samples （配向試料の X 線回折法および固体 NMR 法によるセロビオースおよびセルロースの構造解析）		
（論文内容の要旨）			
<p>セルロースは再生可能性、生体適応性、生分解性を有し、サステイナブルな社会を支える重要な素材として注目を集めている。セルロースは分子レベルからマクロな繊維に至るまで階層構造を有しており、各階層での構造の特徴を生かして、様々な用途に利用されている。例えばセロファンは分子レベル、紙はマイクロメートルレベルでの構造をうまく利用した材料といえる。その更なる有効利用のためには、高機能化が大きな課題である。機能と構造は密接に関連しているので、機能発現を設計するためには構造の理解が必須であるが、セルロースのように階層構造を有する材料においては対象となる構造が多岐にわたり、解析法も複雑となる。</p> <p>X 線回折法は結晶構造を理解するのに有力な手法である。例えば X 線回折により綿糸中での微結晶の配向を知ることができる。しかしながら、これは平均の配向であり、ミクロな領域での配向の詳細を知るためには工夫が必要となる。また固体 NMR を用いると、化学シフトテンソル（C S T）を通じある原子核の周りの電子状態の詳細を知ることができる。C S T は分子内、分子間相互作用を敏感に反映する重要なパラメーターである。しかしながら、C S T の主軸方向まで含む完全な情報を得るためには種々の工夫が必要となる。</p> <p>本論文では、上記の問題点を克服するために、微粒子の磁場配向という手法を採用することによりセルロース微結晶およびその構成単位であるセロビオースの固体構造解析に新たな切り口を与えている。本論文の内容は以下のとおりである。</p> <p>第一章では、本論文のアウトライン、および本論文で用いられる解析手法である X 線回折法および固体 NMR 法についての説明に続き、微粒子の磁場配向に関する詳細がまとめられている。磁場中に置かれた物質が得る異方性磁気エネルギーが記述され、それをもとに静磁場、回転磁場、変調磁場下でどのような配向形態が可能かが述べられている。</p> <p>第二章では、セロビオースの 3 次元配向実験に必要な物性パラメーターである異方性磁化率比を、X 線回折像の半価幅から実験的に求めている。セロビオースは単斜晶に属するので、3 つの異なる磁化率 χ_1、χ_2、χ_3 を持つ。これらから得られる異方性磁化率比 $r_\chi = (\chi_2 - \chi_3) / (\chi_1 - \chi_2)$ が、配向条件を定めるうえで重要である。磁場配向は磁化率の異方性に起因するので、静磁場および回転磁場下で配向させた微結晶から得られる X 線回折像の半価幅は、異方性磁化率 $\chi_2 - \chi_3$、$\chi_1 - \chi_2$ と関連する。この手法を用いることにより、セロビオースの異方性磁化率比 r_χ を決定することに成功している。この知見は第三章で用いる固体 NMR 試料作製に利用されている。また、セロビオースは単斜晶であるので、磁化軸と結晶軸が完全には一致しない。本論文ではセロビオースの χ_1、χ_2 軸が、結晶の a、c 軸に対してどのような方位を取っているかを決定している。</p>			

第三章では、セロビオース微結晶を3次元配向させた試料を用いて固体NMR測定を行い、C1およびC1'炭素のC S Tの主値および主軸を決定することに成功している。セロビオースおよびセルロースのMAS法による固体NMR測定は多数あるが、この方法では、主値の平均値のみしか決定することができない。これまでに、C S T（即ち3つの主値および主軸方向）を完全に決定した例は知られていない。その理由は、測定に必要な十分な大きさの単結晶が得られないことにある。本論文では微結晶粉末の3次元磁場配向試料を用いることによりセロビオースのC S T決定を行った。C S Tの決定には通常単結晶固体NMR法が用いられるが、この方法はピークの重なりが多い場合には解析に多くの困難が伴う。本論文ではその困難を解決すべく、NMR磁場に対し特定な角度での測定と、シミュレーションを組み合わせるという新たなスキームを提案し、C1およびC1'炭素のC S Tを決定している。

第四章では、種々のサイズのセルロースウィスカー（繊維フラグメント）の磁場配向試料を作製しそのX線回折測定を行っている。静磁場および回転磁場配向試料中でのセルロースナノ結晶（CNC）の配向形態をモデル化し、X線回折像をシミュレーションした。その結果と実験結果との対応から、数十マイクロメートルサイズのウィスカー中では、セルロースナノ結晶（CNC）は一軸配向していることが明らかにされた。CNCの配向分布と異方性磁化率との関係を理論的に導き、ウィスカー中でのCNCの配向相関長が、X線回折の半価幅とウィスカーサイズとの関係から求まることを明らかにした。回転磁場配向試料の(200)回折の半価幅のウィスカーサイズ依存性を解析することにより、実際に相関長を決定することに成功している。由来の異なるセルロース（コットン、木質、ラミー）試料に対して解析を行ない、由来の相違により相関長が異なることを明らかにしている。

第五章は総括である。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

セルロースはその階層構造のため、構造解析に困難を伴う。様々な固体構造解析法の中で、X線回折法と固体NMR法は有力な手法であるが、それらの有用性をセルロースの構造解析に活用するためには、解析目的に応じた試料の前処理が重要である。本論文は前処理方法として磁場配向を用いることにより、セルロース繊維中のセルロースナノ結晶の配向形態の解析を可能とした。また、セルロースの構成単位であるセロビオース微粉末を磁場により擬単結晶化することにより、大きな単結晶にのみ適用可能な単結晶固体NMR法をセロビオースに適用することを可能とした。成果として評価すべき点は以下の通りである。

1. セロビオース微結晶の静磁場、回転磁場配向試料を作製し、そのX線回折の半価幅からセロビオースの異方性磁化率比を決定した。また磁化軸の方位を結晶軸に対して決定した。
2. 単結晶固体NMRでは、ピークの重なりが多く解析が困難な場合が多いが、その困難を克服するため、新たな測定・解析スキームを開発した。
3. セロビオースの擬単結晶を作製し、前項2のスキームに従いC1およびC1'炭素について、化学シフトテンソルを完全に決定した。
4. 繊維の異方性磁化率と繊維中の微結晶配向分布との関係をモデル化した。磁場配向試料のX線回折の半価幅が繊維試料サイズに依存することを見出し、その解析により微結晶の配向分布に関する相関長を求めることに成功した。
5. 前項4の相関長が、セルロースの種由来により異なることを見出した。

以上のように、本論文は試料の新規な前処理法を用いてセルロース関連物質の構造解析を行うことにより、セルロースの階層構造の新たな一面を明らかにしたものであり、セルロース化学、材料化学、X線構造解析学、固体NMR分光學に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成27年2月16日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降（学位授与日から3ヶ月以内）